

CROSSLINKING TYPE POLYESTER RESIN FOR TONER BINDER

Patent number: JP1267661
Publication date: 1989-10-25
Inventor: TAJIRI TAKAYUKI; TAKU MASAYUKI; ITO KOICHI;
FUNATO MAKOTO; KUBO SHINJI
Applicant: MITSUBISHI RAYON CO
Classification:
- **international:** C08G63/20; C09J3/16; G03G9/08
- **european:** G03G9/087D4; G03G9/087H4
Application number: JP19880095809 19880420
Priority number(s): JP19880095809 19880420

Report a data error here

Abstract of JP1267661

PURPOSE: To provide the polyester resin which has excellent low-temp. fixability and preservable stability and can deal sufficiently with heat fixing at a high temp. by incorporating respective units of a monocarboxylic acid unit, dicarboxylic acid unit, arom. diol unit, alkylene diol unit, trivalent and higher valent carboxylic acid unit, and trihydric and higher hydric alcohol unit. CONSTITUTION: The contents of the respective constituting units of the polyester resin for a toner binder are specified to the following ranges with respect to the total acid component unit contained in the resin: (a)...0-20mol% monocarboxylic acid unit, (b)...0-80mol% arom. diol unit, (c)...>=30mol% alkylene diol unit, (d)...0-40mol% >=one kinds selected from the group consisting of the polyvalent carboxylic acid unit and polyhydric alcohol unit. The crosslinking type polyester resin having such constitution has <=145 deg.C softening point, 30-68 deg.C glass transition point, and 3×10^{-4} - 300×10^{-4} ml/sec flow value. The toner having the excellent low-temp. fixability and preservable stability is thereby obtd.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ 公開特許公報 (A)

平1-267661

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	府内整理番号	④公開 平成1年(1989)10月25日
G 03 G 9/08	3 3 1	7265-2H	
// C 08 G 63/20	NNU	6904-4J	
C 09 J 3/16	J F T	7038-4J	審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑥発明の名称 トーバインダー用架橋型ポリエスチル樹脂

⑦特願 昭63-95809

⑧出願 昭63(1988)4月20日

⑨発明者 田尻 象運 愛知県豊橋市牛川通4丁目1番2号 三菱レイヨン株式会社豊橋工場内

⑩発明者 田久 正幸 愛知県豊橋市牛川通4丁目1番2号 三菱レイヨン株式会社豊橋工場内

⑪発明者 伊藤 弘一 愛知県豊橋市牛川通4丁目1番2号 三菱レイヨン株式会社豊橋工場内

⑫発明者 船渡 良 愛知県名古屋市東区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

⑬出願人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

⑭代理人 弁理士 若林忠

最終頁に続く

明細書

[産業上の利用分野]

1. 発明の名称

トーバインダー用架橋型ポリエスチル樹脂

2. 特許請求の範囲

1) 構成単位として、モノカルボン酸単位①、ジカルボン酸単位②、芳香族ジオール単位③、アルキレンジオール単位④、3価以上の多価カルボン酸単位⑤及び3価以上の多価アルコール単位⑥を、全酸成分単位 (①+②+⑤) に対して

a) 0~20モル%のモノカルボン酸単位①

b) 0~80モル%の芳香族ジオール単位③

c) 30モル%以上のアルキレンジオール単位④

d) 1~40モル%の多価カルボン酸単位⑤及び多価アルコール単位⑥からなる群より選択された1種以上

の割合でそれぞれ含み、145℃以下の軟化点、30℃~68℃のガラス転位点及び $3 \times 10^{-4} \sim 300 \times 10^{-4}$ ml/sの流れ値を有することを特徴とするトーバインダー用架橋型ポリエスチル樹脂。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真法、静電印刷法などによる画像形成プロセスにおいて、形成された静電荷像や導電性像などの電子性潜像を現像するために用いられるトナーの形成に用いるバインダーとして好適な樹脂に関する。

[従来の技術]

記録すべき画像に対応する静電荷像や導電性像等の電子性潜像をトナーによって可視化して得たトナー像を紙や各種フィルム上に転写させ、定着させる過程を有する、いわゆる電子写真法や静電印刷法などの画像形成方法は、高速処理に適し、定着安定性の良い画像が容易に得られ、また用いる装置の操作性も良いという利点を有し、複写機、レーザープリンター等の各種機器における画像形成に採用されている。

例えば、電子写真法による画像形成においては、光導電性感光体より成る潜像形成用のローラー表面に像露光、帯電により形成された電子性潜像がトナーによって現像され、更に得られたト

ナー像が紙等に転写され、かつ加熱下での加圧により転写トナー像が紙上に定着されて画像が形成される。

なお、トナー像の定着には、熱効率が良く、高速処理や装置のコンパクト化に容易に対応できる構成を有する熱ローラーを用いた方式が広く採用されている。

[発明が解決しようとする課題]

複写機や各種プリンター等においては、作業の能率化を図る上から、より高速での画像形成処理が強く望まれており、その高速化に必要な種々の検討がなされている。

上述したような電子性潜像の形成過程を含む画像形成方法における高速処理にとって重要な課題の1つにトナー像の定着段階での高速化があり、そのためには、用いる装置の高速駆動性と、トナーの紙等への高速定着性が要求とされる。

定着用装置の高速駆動性については、従来より用いられている熱ローラー等を用いた定着装置によって十分対応可能であるが、低温定着性に優

れ、より高速での定着処理に十分対応でき、しかもトナーとしての良好な特性を有するトナーは未だ知られていないのが現状である。

例えば、より低温での定着が可能となるように軟化点の低いバインダーを用いて形成したトナーを使用することにより、熱ローラー等の加熱・加圧手段とトナー像との接触処理時間を短縮して、より高速での処理が可能となる。

しかしながら、従来より用いられている線状重合体バインダーの場合、一般的に、その軟化点を低下させると該バインダーを含むトナーの紙等への接着性は低下する傾向にあり、良好な高速定着性が得られない。

従って、そのようなトナーの定着処理時に熱ローラー等の表面にトナーが移ってそこに残存し、次に送られてくる紙等を汚す現象、いわゆるオフセットが生じ易くなる。

一方、オフセットの防止という観点から、エーテル化ビスフェノールAとジカルボン酸成分を反応させて、線状ポリエステルを得た後、該線状ボ

リエステルに3価以上の单量体成分、例えば無水トリメリット酸を加え架構構造を形成させて得られる架構型ポリエステルをバインダーとして用いることによって非オフセット性に優れたトナーが得られることが、特公昭61-59333号公報によって知られている。

しかしながら、このようなトナーは、非オフセット性に優れているもののバインダーの軟化点が比較的高いために、その高速定着性能は必ずしも良好とはいえない。

例えば、このようなトナーを用いて例えば定着速度が50枚／分程度以上の高速定着を連続して行った場合に、トナーの加熱が不十分となり、トナー像に良好な定着強度を得にくくなる。

そこで、良好な非オフセット性を維持しつつ低温定着性能を改善するために樹脂の軟化点を下げる目的で長鎖脂肪族炭化水素単位を導入した架構型ポリエステルが特開昭62-127751号公報に開示されている。ところが、このような構成を有するポリエステルでは、そのガラス転移点(T_g)が過

度に低くなる傾向にあり、そのようなポリエステルをバインダーとして用いたトナーは、その保存中にトナー粒子同士が凝集するブロッキングを起し易く、貯蔵安定性に劣るという問題を有している。

本発明者らは、以上述べたようなトナーにおける問題点を解決し、高速画像形成に必要な高速定着に十分対応できるトナーを提供すべく種々の検討を行なった結果、加熱による定着方式に用いられるトナーの低温定着性にとって重要な因子は、軟化点が一義的なものではなくむしろ軟化・溶融時のトナーの流動性が重要であるとの知見を得るに至った。

そこで、この新たな知見に基づいてトナーバインダー用の樹脂の構成について更に検討を重ねた結果、トナーに良好な低温定着性を得るために必要な十分に低い軟化点と、軟化・溶融時の流動性とを有し、かつその T_g をトナーの良好な保存安定性を得るために必要な水準に容易に維持し得る樹脂の構成を見い出し、本発明を完成した。

本発明の目的は、低温定着性及び保存安定性に優れ、より高速での加熱定着に十分対応できるトナーの形成に用いるバインダーとして好適な樹脂を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明のトナーバインダー用樹脂は、構成単位として、モノカルボン酸単位①、ジカルボン酸単位②、芳香族ジオール単位③、アルキレンジオール単位④、3価以上の多価カルボン酸単位⑤及び3価以上の多価アルコール単位⑥の各単位を含むことができる。

これらの各単位のうち、構成単位②、④、及び⑤と⑥からなる群より選択された1種以上とが樹脂中に少なくとも含まれ、構成単位①及び③は必要に応じて追加される。

各構成単位の含有量は、樹脂に含まれる全酸成分単位(①+②+⑤)に対して、以下の範囲とされる。

- a) モノカルボン酸単位① … 0~20モル%
- b) 芳香族ジオール単位③ … 0~80モル%

例えば、本発明のトナーバインダー用樹脂は、同一の定着性を有する従来のバインダーに対して、より高いT_mを有することができるため、本発明の樹脂を用いることによりブロッキングの起きにくい保存安定性に極めて優れたトナーを得ることができる。

以下、本発明のトナーバインダー用樹脂の構成についてさらに詳細に説明する。

なお、以下の説明における「カルボン酸成分」とは、エステル化反応もしくはエステル交換反応によりエステルのカルボン酸単位を構成できる化合物の総称であり、例えば、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸のアルキルエステル等が含まれる。また、「アルコール成分」とは、エステル化反応もしくはエステル交換反応によりエステルのアルコール単位(フェノール化合物からなる基を含む)を形成できる化合物の総称であり、例えばアルコール化合物、フェノール化合物などが含まれる。

本発明のトナーバインダー用樹脂に必要に応じ

- c) アルキレンジオール単位④ … 30モル%以上
- d) 多価カルボン酸単位⑤及び多価アルコール単位⑥からなる群より選ばれた1種以上 … 1~40モル%

上記構成を有する本発明の架橋型ポリエステル樹脂は、145℃以下の軟化点、30℃~68℃のガラス転位点(T_g)及び 3×10^{-4} ~ 300×10^{-4} ml/sの流れ値を有し、該樹脂を用いることにより低温定着性及び保存安定性に優れたトナーを形成できる。

すなわち、上記構成を有する本発明のトナーバインダー用樹脂は、架橋構造を有し、すなわち非線状ポリエステルであるため、該樹脂を用いたトナーは軟化点が低いにも拘らず優れた非オフセット性を有し、更に、該樹脂が軟化・溶融時における流動性に優れるため、そのT_mが以下に述べるようにトナーの保存安定性を確保するために高く設定されているにも拘らず、該樹脂を用いたトナーは紙や各種フィルム等に対する付着・定着性に優れるという特徴を有する。

導入されるモノカルボン酸単位①とは、1価のカルボン酸成分がアルコール成分と反応して生じた単位を言い、次式(I)で示されるものである。



(但し、R₁は炭化水素残基である。)

モノカルボン酸単位①は、例えば安息香酸、ナフタレンカルボン酸、サリチル酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸及びドデカン酸等のモノカルボン酸、これらモノカルボン酸のアルキルエステルなどのモノカルボン酸成分の1種以上を、アルコール成分と反応させることによってポリエステル末端に導入することが可能である。

モノカルボン酸成分の使用量は、モノカルボン酸単位①の所望のポリエステル中への導入量に応じて決定すれば良いが、その使用量が多すぎるとポリエステル末端が過量のモノカルボン酸によって封止されて、良好な重縮合反応の進行が妨げら

れるようになるので好ましくない。従って、これらモノカルボン酸成分の使用量は、全酸成分単位(①+②+⑤)に対してモノカルボン酸単位①が20モル%以下となるように設定するのが望ましい。

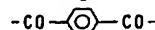
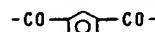
なお、モノカルボン酸のアルキルエステルとしては、炭素数6以下のアルキル基を有するエステルがエステル交換速度が大きい点で好ましく、炭素数3以下のアルキル基を有するエステルが好適である。

更に、モノカルボン酸単位①は、架橋反応の速度を調節する必要がある場合に導入すると良く、その際の樹脂中への導入割合は、全酸成分単位に対して5~15モル%以下とするのがより好ましい。

また、モノカルボン酸単位①としては、安息香酸から得られる次式(2)で示されるカルボン酸単位が、得られるポリエステル樹脂のT_mを維持し、軟化点を下げる効果を有する点から有用である。

なお、ジカルボン酸成分としてジカルボン酸アルキルエステルを用いる場合には、該アルキルエステルは、炭素数6以下の低級アルキルエステルが前記モノカルボン酸のアルキルエステルの場合と同様の点から好ましい。

また、上記ジカルボン酸成分の中では、テレフタル酸及びイソフタル酸由来の単位(次式(4)で示されるテレフタル酸単位及び次式(5)で表わされるイソフタル酸単位)は、その導入により得られるポリエステルの軟化点を効率良く低下させることができるので、特に好適である。

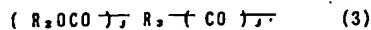


本発明の樹脂がこれらテレフタル酸単位及びイソフタル酸単位を有する場合のこれらの含有割合は、T_mに対する影響も考慮して、テレフタル酸単位が全ジカルボン酸単位に対して40モル%以上、イソフタル酸単位が全ジカルボン酸単位に対して60モル%以下であるのが好ましい。

なぜならば、テレフタル酸単位が過小でイソフ



本発明のトナーバインダー用樹脂の必須構成單位であるジカルボン酸単位②とは、ジカルボン酸成分がアルコール成分と反応して生じた単位であり次式(3)で示されるものである。

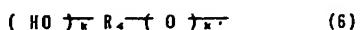


(但し、j、j'は整数であり、またj+j'=2、j≥0、j'≥1であり、更にR₂は炭化水素残基、R₃はアルキル基、好ましくは炭素数6以下のアルキル基または水素を表わす。)

このジカルボン酸単位②は、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、3,5-トルエンジカルボン酸、2,4-トルエンジカルボン酸、2,5-トルエンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸などのジカルボン酸、これらの酸無水物及びこれらのアルキルエステルなどのジカルボン酸成分の1種以上を、アルコール成分と反応させることによってポリエステル中へ導入することができる。

タル酸単位が過大となれば樹脂のT_mが低下する傾向にあり、そのような樹脂をバインダーとしたトナーの保存安定性が低下するので好ましくない。

本発明のトナーバインダー用樹脂に必要に応じて導入される芳香族ジオール単位③とはアルコール成分としての芳香族ジオールがカルボン酸成分と反応して生じた単位を表す次式(6)で示される。



(但し、k、k'は整数であり、またk+k'=2、k≥0、k'≥1であり、更にR₄は芳香族化合物残基を表わす。)

この芳香族ジオール単位③は、例えば、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)のプロピレンオキシド付加物であるポリオキシプロピレン(n)-2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、あるいは2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキシド付加物であるポリオキシエチレン

(n)-2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのアルコール成分としての芳香族ジオール類の1種以上をカルボン酸成分と反応させることによってポリエステル中に導入でき、その導入によりポリエステルの軟化点を低下させることができ。

これらの中でポリオキシプロピレン(n)-2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンは、T_mを向上させ、かつ軟化点を低下させる効果を顕著に有するので好適であり、なかでもポリエステル合成の際の反応の制御性、得られる樹脂のT_mの向上、軟化点の低下等の特性における改質効果の点から、2≤n≤4である、すなわちビスフェノールAの1モルに対してプロピレンオキサイドを平均2~4モルの範囲で付加させた化合物の重合体が好ましい。

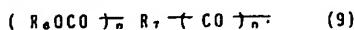
一方、芳香族ジオール単位③を導入するための芳香族ジオール成分を過大に使用すると、ポリエステルの合成における反応性が極端に低下するので、その使用に当つての量は、芳香族ジオール單

コール等のグリコール類などからなるアルコール成分としてのアルキレンジオール成分の1種以上をカルボン酸成分と反応させることによってポリエステル中に導入することができる。

このアルキレンジオール単位④は、ポリエステル中に、その全酸成分単位(①+②+⑤)に対しても30モル%以上、好ましくは50モル%以上含まれるのが反応性の点で望ましい。

本発明のトナーバインダー用樹脂は、3価以上の多価カルボン酸単位⑤及び3価以上の多価アルコール単位⑥からなる群より選択された1種以上を必須構成単位として更に含む。

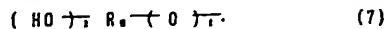
3価以上の多価カルボン酸単位⑤とは、カルボン酸成分としての3価以上の多価カルボン酸成分をアルコール成分と反応させて生じた単位を言い次式(9)で示される。



(但し、n、n'は整数、n+n'≥3、n≥0、n'≥1であり、R₆はアルキル基、好ましくは炭化水素6以下のアルキル基または水素を、

位③が全酸成分単位(①+②+⑤)に対し80モル%以下の範囲でポリエステル中へ導入されるよう調整するのが望ましい。

本発明のトナーバインダー用樹脂の必須構成単位であるアルキレンジオール単位④とは、アルコール成分としてのアルキレンジオール成分とカルボン酸成分との反応から得られる単位であり、次式(7)で示されるものである。



(但し、1+1'=2、1≥0、1'≥1であり、R₈は非芳香族炭化水素残基を表わす。)

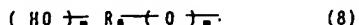
このアルキレンジオール単位④は、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,2-ドデカンジオール、ネオベンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールA、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール及びポリテトラメチレンエーテルグリ

R₇は、炭化水素残基を表わす。)

この3価以上の多価カルボン酸単位⑤は、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシルプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタントラカルボン酸等の多価カルボン酸；これらの酸無水物；及びこれらのアルキルエステルからなる多価カルボン酸成分の1種以上と、アルコール成分とを反応させることによってポリエステル中に導入することができる。

なお、多価カルボン酸成分として多価カルボン酸のアルキルエステルを用いる場合には、炭素数6以下の低級アルキルエステルが前述のモノカルボン酸のアルキルエステルの場合と同様の点から望ましい。

一方、3価以上の多価アルコール単位⑤とは、アルコール成分としての3価以上の多価アルコール成分がカルボン酸成分と反応して生じた単位を表す次式(8)で示される。



(但し、 m 、 m' は整数、 $m+m' \geq 3$ 、 $m \geq 0$ 、 $m' \geq 1$ であり、Rは炭化水素残基を表す。)

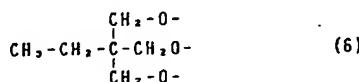
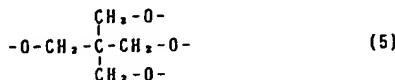
この多価アルコール単位⑤は、例えば、ソルビートル、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール、ショ糖、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルブロバントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンなどの3価以上のアルコール成分の1種以上をカルボン酸成分と反応させることによってポリエステル中に導入することが可能である。



(9)

無水トリメリット酸やそのメチルエステルを用いる場合には、反応性の面からこれらに由来の単位がポリエステル中の全酸成分単位($\text{①} + \text{②} + \text{⑤}$)に対して5モル～40モル%の割合で導入されるように使用するのが好ましい。

一方、多価アルコール単位⑤導入用の多価アルコール成分としては、ペンタエリスリトール、1,1,1-トリメチロールプロパン、グリセリンはそれぞれ、下記式(10)～(11)で表わさる単位のポリエステル中への導入に好適であり、かつ工業上利用し易く、しかも反応性に優れる点で有用である。



これらの3価以上のカルボン酸成分及び／または3価以上のアルコール成分由来の単位は、得られるポリエステルの架橋構造を構成し、主にトナーの非オフセット性の向上に寄与する。

これらの総量($\text{⑤} + \text{⑥}$)は、全酸成分単位($\text{①} + \text{②} + \text{⑤}$)に対して好ましくは1～40モル%、より好ましくは1～30モル%となるように導入される。

すなわち、これらの単位の含有率が、全酸成分単位($\text{①} + \text{②} + \text{⑤}$)に対して40モル%以上であると、ポリエステル合成の際ににおける反応の制御が難しく、また1モル%以下の範囲においては十分な架橋構造が得られずオフセットを生じ易くなるからである。

なお、多価カルボン酸単位⑤導入用の多価カルボン酸成分としては、無水トリメリット酸またはそのメチルエステルが、下記式(10)で示される単位の導入に好適であり、かつ工業上利用し易く、しかもT_gの向上に効果的である点で特に有用である。



(7)

これらを用いる場合の、その使用量は、得られるポリエステルのT_gに対する配慮及び反応の制御の容易性などの観点から、上記式(10)～(11)単位の1種以上の総量が、全酸成分単位($\text{①} + \text{②} + \text{⑤}$)に対して1モル～30モル%含まれるよう使用するのが望ましい。

なお、本発明のトナーバインダー用樹脂は、前記構成単位①～⑥以外に、必要に応じて種々の構成単位を含むことができる。

例えば、ジアミン、モノアミン、ハロゲン化カルボン酸、 fosfate類、シリケート類等が挙げられる。

以上の構成単位を有する本発明のポリエステル樹脂は架橋型構造を有するので、該ポリエステル樹脂を用いて形成したトナーは、線状型樹脂をバインダーとして用いたトナーに対して熱ローラー定着での非オフセット性に優れている。

なお、本発明のポリエステルの架橋化の程度は、合成時の反応機の攪拌トルク又は攪拌動力によって決定され、所望の架橋状態を有するかどうかは、該樹脂を用いたトナーの高温側オフセットを調べることにより確認できる。

本発明の架橋型ポリエステル樹脂は、上記の各構成単位を形成できる成分を、上述した各構成単位の含有割合が得られるように配合して用い、通常のポリエステル合成法、つまり酸成分とアルコール成分をエステル化及び／またはエステル交換反応させた後、必要に応じた触媒の存在下で、生成する低沸点のシオールを真空中またはチッ素気流下で系外へ除去しながら重結合及び架橋化反応を行なわせ、反応系のゲル化点到達以降に反応系の粘度が上昇し、攪拌トルク又は攪拌動力が所定の値となった時点で反応を停止させることによって合成できる。

しかしながら、本発明の架橋型ポリエステル樹脂を合成する際に用いる方法については特に限定されるものではなく、種々の方法を利用し得る。

に必要な限度を越えてしまう。

一方、本発明の架橋型ポリエステル樹脂は、加熱定着処理における、より低温での熱効率の良い定着や高速定着に実用上十分に対応可能な145℃以下の軟化点を有する。

更に、本発明の樹脂の軟化・溶融時の流動性の指標となる流れ値は $3 \times 10^{-4} \text{ ml/s}$ 以上とされており、該樹脂をバインダーとして用いたトナーは、軟化・溶融時の紙等への付着・定着性に優れる。

すなわち、上述のように該樹脂が高いT_m及び低い軟化点を有していても、該樹脂をバインダーとして用いたトナーは、軟化・溶融時にその紙等の表面層と接触する部分が該表面層の空隙中へ容易に侵入し、そこにしっかりと付着でき、しかもトナーの定着の際の加熱温度がその軟化点よりも高く設定されている場合でも、トナーの良好な付着・定着性が得られる。

なお、該樹脂の流れ値はより高いほうが好ましいが $300 \times 10^{-4} \text{ ml/s}$ を越えると、該樹脂を用い

れば、本発明者らによる特願昭62-4654号明細書に記載の手法（エステル化又はエステル交換反応後、触媒の存在下に150mmHg以下の減圧下でシオールを系外に留去することにより架橋状態を形成させた後、減圧を解除して反応を停止させる方法）を採用して、極めて合理的かつ安定的に本発明の架橋型ポリエステル樹脂を得ることができる。

本発明の架橋型ポリエステル樹脂は、以下に詳述する特性を有する。

本発明の架橋型ポリエステル樹脂は、30℃以上のT_mを有し、該樹脂を用いたトナーはブロッキングを生じにくく保存安定性に優れる。

すなわち、トナー用バインダーのT_mが30℃に満たない場合には、トナーのブロッキングが生じ易くなり、実用上の貯蔵安定性が得られない。

なお、本発明の架橋型ポリエステル樹脂のT_mは、60℃以下であることが好ましい。すなわち、ポリエステルのT_mを60℃を越えるように設定すると、その軟化点がトナーの低温定着性を得るの

たトナーにおいてオフセット現象が見られるようになるので好ましくない。

本発明において、樹脂のT_mはDSC法（昇温速度は $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）により、軟化点は $1 \text{ mm} \phi \times 10 \text{ mm}$ のノズルを有するフローテスター（CFT-500、島津製作所製）を用いて、荷重30kg、昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の等速昇温下での測定において1gのサンプルのものが流出したときの温度を計測する方法によりそれぞれ測定されるものである。

更に、樹脂の流れ値は、上記フローテスターのノズルから150℃、荷重10kgの条件下で樹脂を押し出した際の軟化樹脂の流動速度を測定することにより求めたものである。

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明する。

実施例1～4

3価以上のカルボン酸成分、ジカルボン酸成分、芳香族シオール成分及びエチレングリコールより選ばれた单量体を蒸留塔を有する2ℓのオ-

トクレープに全量が800gとなるように仕込み、常圧下、170～260℃、無触媒の条件でエステル化反応せしめた後、反応系に全カルボン酸成分に対して500ppmの3-酢化アンチモンを加え3Torrの真空中でグリコールを系外へ除去しながら250℃で重縮合を行い樹脂を得た。

尚、架橋反応は振拌トルクが $10\text{kg}\cdot\text{cm}$ (100rpm)となるまで実施し、反応は反応系の減圧状態を解除して停止させた。

次いで、得られた樹脂をバインダーとして用い、これに該バインダー95重量部に対して5重量部の割合でカーボンブラックを加えて混練、冷却、粉碎、分级し平均粒径10~13μmの粒子となるトナーを得た。

以上の操作で得られた樹脂の組成、T_g 及び軟化点、並びにトナーの最低定着温度、オフセット発生温度及び耐ブロッキング性について調べた。その結果を表1に示す。

なお、樹脂の組成は、常法に従って得られたポリエステル樹脂の分解物を、該分解物を液体クロ

マトグラフィー及びガスクロマトグラフィーによる方法で分析して求め、また、T_m 及び軟化点は前述した方法により測定した。

更に、トナーの最低定着温度は、テフロンローラー（熱ローラー）とゴムローラの一対からなり、加熱温度が自由に設定できる熱ローラー定着器を用い、テフロンローラーの周速を20cm/sec. ローラー圧接荷重を14kg·fとして、回転する両ローラ間にトナー像を転写した紙を通過させることにより得られた定着画像のトナーダラマ率を以下のようにして調べ、定着率が95%に達したときのローラー温度を最低定着温度とすることにより求めた。

トナーの定着率の測定：

セロテープ（商品名、ニチバンNo.405）を定着処理後のトナー像（黒ベタ部）に貼付後剝離し、その前後のトナーの濃度を反射型濃度計（マクベス社製）で測定し、その比率を定着率とした。

また、オフセット発生温度は、最低定着温度の

1

実施例		1	2	3	4
般成 般成	無水トリメリット酸単位(モル%)	8	15	25	—
	無水ビロメリット酸単位	〃	—	—	1.5
	3メチカルタル酸単位	〃	—	5	—
	テラフル酸単位	〃	46	60	75
	イソフタル酸単位	〃	46	20	—
	1,2-プロパンジオール単位(モル%)	—	25	—	—
	ネオヘンチルグリコール単位	〃	50	—	—
	BPO単位	〃	—	50	20
	エチレンジリコール単位	〃	50	25	80
Tg バインダー 特性	(℃)	61	58	47	59
流れ値	(mm/秒)	9×10^{-4}	33×10^{-4}	55×10^{-4}	18×10^{-4}
軟化点	(℃)	143	138	131	132
耐圧縮強度 オフセット発生温度	(℃)	162	151	148	152
耐ブロッキング性	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬

(ii) 各項目の付与は令和元年基準単位におけるものでありBPPDはビスフェノールAのプロピレンオキサイド全量(1.6t)の2/3である。

実施例 5～8

表2に示すような配合割合となるように各成分を用いる以外は、実施例1と同様にして架橋型ポリエスチル樹脂を合成し、更に得られた樹脂をバインダーとして用いてトナーを得た。

得られた樹脂の組成及び物性、並びにトナーの特性を実施例1と同様にして調べた結果を表2に示す。

表 2

		実施例							
		9	10	11	12	5	6	7	8
	無水トリメリット酸単位(モル%)	5	5	—	5	—	—	5	—
	安息香酸単位	〃	—	—	10	10	50	40	50
組成	テレフタル酸単位	〃	50	60	50	50	50	60	45
	イソフタル酸単位	〃	35	35	50	35	〃	50	—
	無水フタル酸単位	〃	10	—	—	—	10	—	—
	ベンタエリスリトール単位	5	—	5	—	—	—	25	—
	グリセリン単位	〃	—	10	6	—	—	15	—
組成	1,2-プロパンジオール単位	〃	20	—	20	20	—	—	5
	キオベンチルグリコール単位	〃	—	55	—	—	—	—	—
	BPEO単位	〃	25	35	20	—	—	50	—
	BPO単位	〃	—	—	20	40	—	20	10
	エチレングリコール単位	〃	50	—	30	20	—	40	65
	Tg (℃)	53	63	61	61	Tg (℃)	56	36	47
バインダー	流れ量 (mm/秒)	21	41	52	84	流れ量 (mm/秒)	24×10 ⁻⁴	13×10 ⁻⁴	71×10 ⁻⁴
特性	軟化点 (℃)	140	128	133	129	軟化点 (℃)	135	107	121
トナー	結晶化温度 (℃)	167	147	151	145	結晶化温度 (℃)	155	131	140
特性	オフセット発生温度 (℃)	240以上	230	240以上	230	オフセット発生温度 (℃)	240以上	220	220
	耐ブロッキング性	◎	◎	◎	◎	耐ブロッキング性	◎	○	○

(1) 各項の値は主成分が単位に対するものでありBPEOはビスフェノールAのエチレンオキサイド単位(n=2, 5)、BPOはビスフェノールAのプロピレンオキサイド単位(n=2, 2)の値である。

(2) 各項の値は主成分が単位に対するものでありBPOはビスフェノールAのプロピレンオキサイド単位(n=2, 2)の値である。

表2に示された結果により、実施例5～8で得られた架橋型ポリエスチル樹脂は実施例1～4と同様にトナーバインダー用として優れたものであることが確認された。

実施例 9～12

表3に示すような配合割合となるように各成分を用いる以外は、実施例1と同様にして架橋型ポリエスチル樹脂を合成し、更に得られた樹脂をバインダーとして用いてトナーを得た。

得られた樹脂の組成及び物性、並びにトナーの特性を実施例1と同様にして調べた結果を表3に示す。

表 3

		実施例					
		9	10	11	12	5	6
	無水トリメリット酸単位(モル%)	5	5	—	5	—	—
	安息香酸単位	〃	—	—	10	50	100
組成	テレフタル酸単位	〃	50	60	50	50	—
	イソフタル酸単位	〃	35	35	50	35	—
	無水フタル酸単位	〃	10	—	—	—	—
	ベンタエリスリトール単位	5	—	5	—	—	—
	グリセリン単位	〃	—	10	6	—	—
組成	1,2-プロパンジオール単位	〃	20	—	20	20	—
	キオベンチルグリコール単位	〃	—	55	—	30	—
	BPEO単位	〃	25	35	20	—	50
	BPO単位	〃	—	—	20	40	—
	エチレングリコール単位	〃	50	—	30	20	35
	Tg (℃)	53	63	61	61	Tg (℃)	56
バインダー	流れ量 (mm/秒)	21	41	52	84	流れ量 (mm/秒)	24×10 ⁻⁴
特性	軟化点 (℃)	140	128	133	129	軟化点 (℃)	135
トナー	結晶化温度 (℃)	167	147	151	145	結晶化温度 (℃)	155
特性	オフセット発生温度 (℃)	240以上	230	240以上	230	オフセット発生温度 (℃)	240以上
	耐ブロッキング性	◎	◎	◎	◎	耐ブロッキング性	◎

表3に示された結果により、実施例9～12で製造した架橋型ポリエスチル樹脂はトナーバインダー用樹脂として優れた特性を有していることが確認された。

比較例1～3

表4に示すような配合割合となるように各成分を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリエスチル樹脂を合成し、更に得られた樹脂をバインダーとして用いてトナーを得た。

得られた樹脂の組成及び物性、並びにトナーの特性を実施例1と同様にして調べた結果を表4に示す。

比較例		1	2	3
組成	無水トリメリット酸単位(モル%)	1.0	—	1.5
	アジピン酸単位	〃	—	5
	テレフタル酸単位	〃	9.0	1.00
	イソフタル酸単位	〃	—	4.0
	ベンタエリスリートール単位(モル%)	—	5.0	—
	ブタンジオール単位	〃	—	1.0
アルコール組成	B PPO単位	〃	9.0	—
	エチレングリコール単位	〃	1.0	5.0
	T _g	(℃)	6.7	2.6
バインダー特性	粘度(厘泊)	3.50以上	20×10 ⁻⁴	2×10 ⁻⁴
	軟化点(℃)	128	90	141
トナー特性	始底定着温度(℃)	137	130	195
	オフセット発生温度(℃)	137	185	240以
	耐ブロッキング性	◎	×	◎
	アル化せずに保有性	—	—	—
	アル化せずに保有性	—	—	—

表4に示された結果から明らかなように、比較例1～3で得たポリエスチル樹脂は、トナーバインダー用樹脂として十分なものではなかった。

【発明の効果】

以上詳細に説明したとおり、本発明のポリエスチル樹脂は、架橋構造を有し、しかも軟化点が低く、かつ軟化・溶融時における流動性が良好であるので、該樹脂をバインダーとして用いることにより、非オフセット性に優れ、かつ良好な低温定着性を有し、高速定着に十分対応し得るトナーを提供することができる。

また、本発明の架橋型ポリエスチル樹脂は軟化点が低いにも拘らず、十分に高いT_gを有し、該樹脂をバインダーとして用いたトナーは、上述のように良好な非オフセット性及び低温定着性を有しつつ貯蔵安定性に優れる。

従って、本発明の架橋型ポリエスチル樹脂をバインダーとして用いたトナーを使用すれば、安定したトナー像の高速現像を行なうことができ、複写機やLBP（レーザービームプリンター）のよ

り高速化の達成が可能となる。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社
代理人 弁理士 若林忠

第1頁の続き

②発明者 久保伸司 愛知県名古屋市東区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン
株式会社商品開発研究所内

手続補正書(自発)

昭和63年 7月13日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第95809号

2. 発明の名称

トナーバインダー用架橋型ポリエステル樹脂

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

三菱レイヨン株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目9番20号

第16興和ビル8階

氏名 弁理士(7021) 若林忠

電話(585)1882

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

1) 明細書第15頁第14行にある「プロピレンオキサイド」の記載を「プロピレンオキシド」に訂正する。

2) 明細書第26頁第4行にある「1mmφ×10」の記載を「1mmφ×1」に訂正する。

3) 明細書第26頁第10行～第11行にある「フローテスターのノズル」の記載を「フローテスターに1mmφ×10mmのノズルを用い、該ノズル」に訂正する。

4) 明細書第30頁表1の枠下の(注)の欄の第1行～第2行にある「プロピレンオキサイド」の記載を「プロピレンオキシド」に訂正する。

5) 明細書第32頁表2の枠下の(注)の欄の第1行～第2行にある「プロピレンオキサイド」の記載を「プロピレンオキシド」に訂正する。

6) 明細書第34頁の表3を以下のように訂正する。



表 3

実 施 例		9	10	11	12
酸 組 成	無水トリメリット酸単位 (モル%)	5	5	—	5
	安息香酸単位 //	—	—	—	10
	テレフタル酸単位 //	50	60	50	50
	イソフタル酸単位 //	35	35	50	35
	無水フタル酸単位 //	10	—	—	—
アルコール 組 成	ペンタエリスリトール単位 (モル%)	5	—	5	—
	グリセリン単位 //	—	10	5	—
	1,2-ブロバンジオール単位 //	20	—	20	20
	ネオペンチルグリコール単位 //	—	55	—	20
	BPEO単位 //	25	35	20	—
	BPPO単位 //	—	—	20	40
	エチレングリコール単位 //	50	—	30	20
バインダー 特 性	Tg (°C)	53	63	61	61
	流れ値 (mℓ/秒)	21×10^{-4}	41×10^{-4}	52×10^{-4}	84×10^{-4}
	軟化点 (°C)	140	128	133	129
トナ一 特 性	最低定着温度 (°C)	167	147	151	145
	オフセット発生温度 (°C)	240以上	230	240以上	230
	耐ブロッキング性	○	○	○	○

(注) 各単位の含有量は全酸成分単位に対するものでありBPEOはビスフェノールAのエチレンオキシド誘導体($n=2.5$)、BPPOはビスフェノールAのプロピレンオキシド誘導体($n=2.2$)の略である。

7) 明細書第36頁にある表4を以下のように訂

正する。

表 4

比 較 例-		1	2	3
酸 組 成	無水トリメリット酸単位 (モル%)	10	—	15
	アジピン酸単位 ノ	—	—	5
	テレフタル酸単位 ノ	90	100	40
	イソフタル酸単位 ノ	—	—	40
アルコール 組 成	ペンタエリスリトール単位 (モル%)	—	50	—
	ブタンジオール単位 ノ	—	—	10
	B P P O 単位 ノ	90	—	60
	エチレングリコール単位 ノ	10	50	30
バインダー 特 性	Tg (℃)	67	26	55
	流れ値 (mℓ/秒)	350×10^{-4} 以上	20×10^{-4}	2×10^{-4}
	軟化点 (℃)	128	90	141
ト ナ 一 特 性	最低定着温度 (℃)	137	130	195
	オフセット発生温度 (℃)	137	185	240以上
	耐ブロッキング性	○	×	○
	備 考	ゲル化せず	保存性悪い	定着性不良